Ueber die

Einwirkung des Oxalsäureaethylaethers

auf

aromatische Amidoverbindungen.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Facultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt

von

Albert Seeliger

aus Wolfenbüttel.

Wolfenbüttel,

Heckner'sche Druckerei.

1897.

Ueber die

Einwirkung des Oxalsäureaethylaethers

auf

aromatische Amidoverbindungen.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Facultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt

von

Albert Seeliger

aus Wolfenbüttel.

Wolfenbüttel,

Heckner'sche Druckerei.

1897.

Referent: Herr Professor Dr. **A. Michaelis.**

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

SEINEN GUTEN ELTERN

IN LIEBE UND DANKBARKEIT

GEWIDMET

VOM

VERFASSER.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552726_0103

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für analytische und technische Chemie an der technischen Hochschule zu Braunschweig im Sommersemester 1895 begonnen und gegen Ende des Sommersemesters 1896 zum Abschluss gebracht.

An dieser Stelle sei es mir gestattet, Herrn Prof. Dr. Richard Meyer, auf dessen Veranlassung und unter dessen Leitung nachstehende Untersuchungen ausgeführt worden sind, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen, für die meiner Arbeit so oft durch Rat und That gewidmete rege Teilnahme.

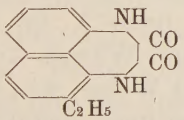
Einleitung.

Vor ungefähr 30 Jahren teilte ein portugisischer Chemiker, Professor A. de Aguiar, die Resultate einer Arbeit[1]) über die Einwirkung von Oxalsäure-aethylaether auf 1.8-Naphtylendiamin mit. Er erhielt, indem er die beiden Körper in zugeschmolzenen Röhren zirka 10 Stunden bei einer Temperatur von 100° C. auf einander einwirken liess, einen roten Körper, dessen Bildung er durch folgende Gleichung wiedergab:

$$C_{10}H_6(NH_2)_2 + \begin{matrix} CO\,OC_2H_5 \\ | \\ CO\,OC_2H_5. \end{matrix}$$

$$C_{10}H_5(C_2H_5)\begin{matrix} NH-CO \\ \quad | \\ NH-CO \end{matrix} + C_2H_5OH + H_2O.$$

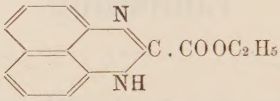
Diese Formulirung setzt die Annahme eines siebengliedrigen Ringes voraus,



was nach den heutigen Anschauungen über die Konstitution der organischen Verbindungen, wenn auch nicht gerade unmöglich, so doch mindestens

[1]) Berl. Ber. VII. 313.

sehr fraglich ist; ferner nimmt A. de Aguiar an, dass eine Aethylgruppe des Oxalaethers direkt ein Wasserstoffatom des Naphtalinkerns substituiren soll, was bei der sehr gelinden Einwirkung wohl kaum anzunehmen ist. Mehr Wahrscheinlichkeit hätte vielleicht die Formel einer Anhydroverbindung für sich,



welche den Bedingungen, nach denen der Körper sich bildet, eher entspricht; die rote Farbe der Verbindung wäre freilich durch diese Formel nicht erklärt.

Ich stellte mir nun zunächst die Aufgabe, den roten Körper herzustellen, was nach A. de Aguiars Vorschrift[1]) ausgeführt wurde. Zu dem Zwecke musste ich mir zuerst, vom technischen Dinitronaphtalin ausgehend, durch wiederholtes Lösen in Aceton, Benzol oder Eisessig das 1.8-Dinitronaphtalin in reinem Zustande vom Schmelzpunkt 170° C. beschaffen, welches in genannten Lösungsmitteln etwas leichter löslich ist, als das ihm hauptsächlich beigemengte 1.5-Dinitronaphtalin. Die Ausbeuten waren sehr schlecht; ich erhielt im günstigsten Falle aus 50 gr. Ausgangsmaterial 3—4 gr. reines 1.8-Produkt. Weit ungünstiger gestaltete sich noch die Reduktion, welche nach A. de Aguiars Angabe[1]) mit Jodphosphor und Wasser vorgenommen wurde. Da nun die Art und Weise, wie man bei Anwendung dieses Reduktionsmittels verfahren muss, nirgends vermerkt war, so möchte ich an dieser Stelle die durch viele Versuche erprobten besten Mengenververhältnisse und Anwendungsmethoden kurz er-

[1]) Berl. Ber. VII. 313.

wähnen. Man reibt unter dem Abzuge 1 gr. der zu reducierenden Substanz mit der 10fachen Menge Jodphosphor in einer Reibschale gut durcheinander und spült die Masse mit 8 gr. Wasser rasch in ein Becherglas von mindestens 200 ccm Inhalt; die Grösse des Becherglases ist wesentlich, weil bei der darauffolgenden heftigen Reaktion die Anwendung kleinerer Gefässe leicht ein Ueberschäumen, eventuell den Verlust des ganzen Reaktionsproductes zur Folge haben kann. Schon nach 1—2 Minuten tritt in der Kälte ein starkes Aufbrausen ein, wobei man Joddämpfe entweichen sieht. Man wartet nun so lange, bis sich die Heftigkeit der Reaktion gelegt hat und erhitzt die Mutterlauge unter Zusatz von noch 12 ccm Wasser zum Sieden. Es muss hierbei nahezu alles in Lösung gehen; ein Rückstand würde auf eine unvollkommene Einwirkung des Jodphosphors deuten. Die heisse Lösung wird nun rasch durch ein Faltenfilter gegossen; das Filtrat scheidet beim Erkalten prachtvolle, grosse strohgelbe Nadeln ab. — Das so erhaltene jodwasserstoffsaure Naphtylendiamin wurde zur Abscheidung der freien Base in heissem Wasser wieder gelöst und die noch heisse Lösung mit Natronlauge versetzt. Es bildete sich dabei am Boden des Gefässes eine rötliche wachsweiche Masse, während ein Teil als rote, ölige Tropfen an die Oberfläche stieg oder an den Wandungen des Gefässes hängen blieb. Beim Erkalten erstarrte die ganze Quantität zu einer schwach rötlich gefärbten Substanz. Diese wurde in kaltem, absoluten Alkohol gelöst und die doppelte Menge Wasser zugefügt, worauf sich die Base in schönen farblosen Krystallnädelchen vom Schmelzpunkt 66,5 ° C. abschied. —

1 gr. der so erhaltenen Base wurde mit der 10fachen Menge Oxalaether einen Tag lang am

Steigrohr auf dem Wasserbade erwärmt; die Base löste sich leicht, bald nahm die Flüssigkeit eine rote Färbung an und während des Erwärmens setzte sich aus der Lösung eine rote Krystallschicht ab, welche sich beim Erkalten noch vermehrte. Rascher gelangt man zum Ziel, wenn man die Flüssigkeit ungefähr eine Stunde im gelinden Sieden erhält. Das so erhaltene rote Produkt wurde aus Chloroform einige Male umkrystallisirt, bei 100° C. gut getrocknet und der Elementaranalyse unterworfen; die erhaltenen Zahlen stimmen auf die von Aguiar aufgestellte Formel: 0,145 gr. Substanz, ergaben mit Kupferoxyd verbrannt, 0,0623 gr. Wasser, entsprechend 4,77 % Wasserstoff, und 0,3748 gr. Kohlensäure, entsprechend 70,48 % Kohlenstoff. 0,1102 gr. Substanz ergaben bei 20,5° C. und 763 mm Druck 11,2 ccm feuchten Stickstoff entsprechend 11,64 % Stickstoff.

Berechnet: $C_{14}H_{12}N_2O_2$.	Gefunden:
70,00 % C.	70,48 % C.
5,00 % H.	4,77 % H.
11,66 % N.	11,64 % N.

A. de Aguiars Analysen:

70,06 % C.	70,27 % C.
5,26 % H.	5,24 % H.
11,87 % N.	

Dieser sogenannte A. de Aguiar'sche Körper ist löslich in Chloroform, Alkohol und Benzol.

Salzsäure löst ihn mit dunkelroter Farbe; Zusatz von Natronlauge giebt anfangs einen geringen Niederschlag, der sich beim Stehen stark vermehrt und dunkelbraun wird.

Eisessig löst leicht mit dunkelroter Farbe; die Lösung wird durch Zusatz von Zinkstaub entfärbt. Die vom Zinkstaub abfiltrirte Lösung giebt mit Wasser keine Fällung; mit Natronlauge fällt eine

Base, die sich an der Luft etwas bräunt. Die essigsaure, mit Wasser verdünnte Lösung giebt mit Eisenchlorid eine braune Färbung. Die mit Wasser verdünnte salzsaure Lösung mit Eisenchlorid versetzt, färbt sich allmählig dunkel.

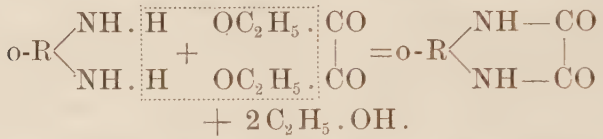
In verdünnter Schwefelsäure ist der rote Körper ebenfalls mit roter Farbe löslich; chromsaures Kali dazu gebracht, giebt sofort einen dunkelbraunen Niederschlag, welcher beim Kochen hellbraun wird.

Mit Chromsäure in Eisessiglösung erhält man einen braunvioletten Niederschlag, welcher beim Kochen braun wird.

Wie schon weiter oben bemerkt wurde, waren die Ausbeuten zur Gewinnung des reinen 1.8- Dinitronaphtalins sehr schlechte; in noch grösserem Masse war dieses der Fall bei der Reduktion mit dem grossen Ueberschusse von Jodphosphor, welcher erforderlich war; weniger von diesem teuren Reduktionsmittel anzuwenden, führte zu keinen Resultaten, da dann überhaupt keine Einwirkung stattfand. Im günstigsten Falle erhielt man aus 6 gr. reinem 1.8- Dinitronaphtalin 3—$3^1/_2$ gr. freies 1.8- Naphtylendiamin, woraus man höchstens 1—$1^1/_2$ gr. des roten Körpers gewann. Es wurde deshalb die Reduktion mit anderen Mitteln versucht, z. B. mit Zinn und Salzsäure, Zinkstaub und Essigsäure, Zinnchlorür und starker Salzsäure oder alkoholischer, rauchender Salzsäure: jedoch alle diese Methoden führten zu keinen oder noch bedeutend schlechteren Ergebnissen, so dass ich die weitere Untersuchung dieses Körpers aufgab, und dazu überging, das Verhalten des Oxalaethers aromatischen Amidoverbindungen gegenüber näher zu untersuchen. —

Zunächst versuchte ich die salzsauren Salze von o-Phenylendiamin und o-Toluilendiamin direkt mit Oxalaether zu kondensiren; die Einwirkung war

jedoch nur eine unvollständige; denn erstens wurde nur der kleinste Teil gelöst und zweitens erhielt man nur wenig und stark verunreinigtes Reaktionsprodukt. Ich stellte mir deshalb vorerst die freien Verbindungen aus den salzsauren Salzen dar und erhitzte diese kurze Zeit mit Oxalaether. Die hieraus erhaltenen Kondensationsprodukte erwiesen sich als das o-Phenylen, resp. o-Toluilenoxamid, welche nach folgender allgemeinen Gleichung entstehen:

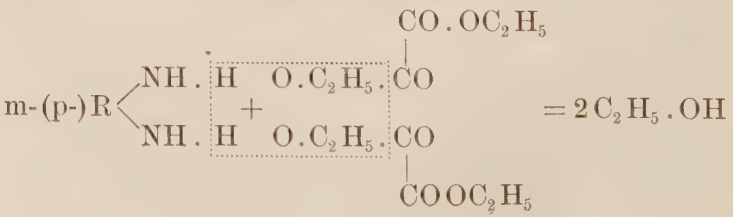


$$+ 2\,C_2H_5.OH.$$

Bei dieser Reaktion tritt ein Molekül Oxalaether mit einem Molekül eines o-Diamin in Wechselwirkung; es bildet sich, unter Schliessung der Seitenketten zu einem neuen sechsgliedrigen Ringe das Oxamid, und 2 Moleküle Alkohol werden abgespalten. —

Ein ganz anderes Verhalten zeigen die meta- und para- Phenylendiamine, welche ebenfalls, nachdem die freien Basen hergestellt waren, einige Zeit mit Oxalaether gekocht wurden. Die daraus erhaltenen Kondensationsprodukte, welchen nach den angestellten Analysen folgende Konstitution zuzuschreiben ist:

bilden sich nach folgender allgemeiner Gleichung:



$$+ \text{m-(p-)}\,R\!<\!\begin{matrix}NH-CO-CO\,OC_2H_5\\ NH-CO-CO\,OC_2H_5\end{matrix}$$

Hier treten 2 Moleküle Oxalaether mit 1 Molekül meta- oder para-Diamin in Reaktion; es werden 2 Moleküle Alkohol abgespalten und es resultieren die Aethylester der m- bezw. p-Phenylenoxaminsäure. —

Anilin zeigt dem Oxaläther gegenüber ein den o-Diaminen analoges Verhalten, indem es wie diese ein Oxamid bildet, was aus folgender Gleichung hervorgeht:

$$\begin{matrix}C_6H_5NH\,H & OC_2H_5\,CO\\ C_6H_5NH\,H & OC_2H_5\,CO\end{matrix} = 2\,C_2H_5OH$$

$$+ C_6H_5.NH.CO—CO.NH.C_6H_5$$

In gleicher Weise habe ich auch noch o-Amidophenol auf Oxalaether einwirken lassen. Für das aus dieser Reaktion erhaltene Produkt ist nachstehende Formel erwiesen:

$$o\text{-}OH.C_6H_4.NH—CO—CO—NH.C_6H_4.OH.$$

es bildet sich nach folgender Gleichung:

$$o\text{-}C_6H_4\!<\!\begin{matrix}OH\\ NH.H\end{matrix}\;\begin{matrix}O.C_2H_5\,CO\\ O.C_2H_5\,CO\end{matrix} = 2\,C_2H_5.OH.$$

$$o\text{-}C_6H_4\!<\!\begin{matrix}NH.H\\ OH\end{matrix}$$

$$+ o\text{-}C_6H_4\!<\!\begin{matrix}NH—CO—CO—NH\\ OH\qquad\qquad HO\end{matrix}\!>\!C_6H_4$$

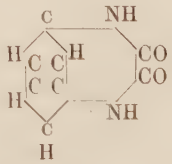
Hier reagiert 1 Molekül Oxalaether mit 2 Molekülen o-Amidophenol; 2 Moleküle Alkohol werden abgespalten und es entsteht das Di-o-oxydiphenyloxamid.

An dieser Stelle will ich noch erwähnen, dass, als ich meine Untersuchungen über diesen Körper fast abgeschlossen hatte, E. Castellaneta[1]) eine Arbeit veröffentlichte, in welcher er durch Einwirkung von p-Amidophenol auf Oxalaether zu dem isomeren Di-p-oxydiphenyloxamid gelangt war. —

Ferner ist noch eine vor langen Jahren von O. Klusemann veröffentlichte Arbeit[2]) zu erwähnen, in welcher derselbe durch Einwirkung von Oxalaether auf Phenylendiamin (aller Wahrscheinlichkeit nach hat K. m-Phenylendiamin[3]) in Händen gehabt, welches in damaliger Zeit als das einzig zugängliche aus der Technik bezogen werden konnte,) einen gelben amorphen Körper erhalten hat, welcher sich in allen Lösungsmitteln als unlöslich erwies, so dass er einer Reinigung nicht unterzogen werden konnte. Seine Analysen haben daher auch nur Annäherungswerte ergeben; er glaubt jedoch den erhaltenen Körper als das Oxamid ansprechen zu können, welchem er folgende Formel giebt:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} NH \\ NH \end{matrix} > C_2O_2$$

K. müsste demnach eine Verbindung von folgender Konstitution erhalten haben:



was wohl kaum anzunehmen ist. —

[1]) Gazz. chim. 25. 2. 527—532. Berl. Ber. XXIX. Ref. 299. Chem. Centralblatt. Jahrg. 1898. Bd. 9. S. 476.

[2]) Berl. Ber. VII. 1261—1263.

[3]) Berl. Ber. VII. 812. A. W. Hofmann.

Durch die Resultate meiner Arbeit hat sich herausgestellt, dass nur die ortho-Diamine befähigt sind, mit Oxalaether Oxamide zu bilden, während die meta- und para-Diamine m-(p-) Phenylenoxaminsäureester geben. Das Entstehen der Oxamide aus den o-Diaminen hat jedenfalls seinen Grund in der Bildung eines neuen Sechsringes.

Ähnliche Verbindungen sind noch hergestellt von R. Sendtner[1]), welcher durch Einwirkung von Dimethylparaphenylendiamin auf Oxalaether 2 Körper neben einander erhielt, 1. Dimethylparaphenylendiaminoxaminsäureaether =

$$\begin{array}{l} CO\,.\,NH\,.\,C_6H_4\,.\,N(CH_3)_2 \\ | \\ CO\,OC_2H_5 \end{array}$$

und

2. Diparadiamidodimethylphenyloxamid =

$$\begin{array}{l} CO—NH\,.\,C_6H_4\,.\,N\,.\,(CH_3)_2 \\ | \\ CO—NH\,.\,C_6H_4\,.\,N\,.\,(CH_3)_2 \end{array}$$

welche er durch warmen Alkohol trennte, in welchem der Äther leichter löslich ist als das Oxamid. —

A. Ladenburg und Rügheimer[2]) stellten aus Orthotoluilendamin und Acetessigäther folgende Verbindung her:

$$CH_3\,.\,C_6H_3\!<\!\begin{matrix} NH \\ NH \end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2\,.\,CO\,OC_2H_5\,. \end{matrix}$$

Knorr[3]) erhielt durch Einwirkung von Acetessigester auf Paraphenylendiamin folgende Verbindung:

$CH_3\,.\,CO\,.\,CH_2\,.\,CO\,.\,NH\,.\,C_6H_4\,.\,NH\,.\,CO\,.\,CH_2\,.\,CO\,.\,CH_3$

indem bei der Reaktion Alkohol abgespalten wird. —

[1]) Berl. Ber. XII. 530.
[2]) Berl. Ber. XII. 953.
[3]) Berl. Ber. XIX. 3303.

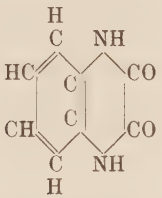
Schliesslich will ich noch bemerken, dass alle von mir dargestellten Verbindungen gut krystalisiren. Die Oxamide sind sehr beständige Verbindungen mit schwachsauren Eigenschaften, während die Phenylenoxaminsäureester leicht 2 Moleküle Alkohol abspalten, was schon durch Behandeln mit gewöhnlichem wässerigen Ammoniak zu erreichen ist; ebenso leicht werden sie durch Behandeln mit Natronlauge verseift, wobei sich die Natriumsalze der Phenylenoxaminsäure bilden.

Im Di-o-oxydiphenyloxamid lassen sich die Wasserstoffatome der Hydroxylgruppen verhältnissmässig leicht durch Acetylreste ersetzen. —

Dass die Hydroxylgruppen nicht mit Oxalaether reagieren, ist ferner noch bewiesen durch Kochen von Phenol und sämtlichen Dioxybenzolen mit Oxaläther, wobei absolut keine Veränderung wahrzunehmen war.

Experimenteller Theil.

Kondensation von o-Phenylendiamin mit Oxalaether.

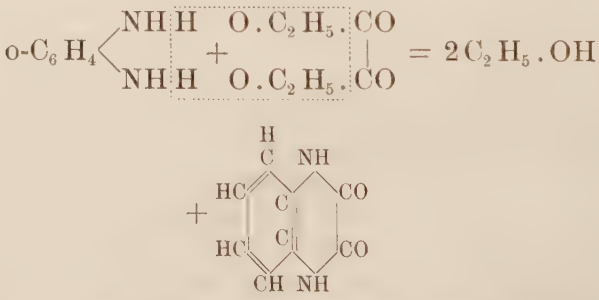


Die freie Base des o-Phenylendiamin wurde aus dem salzsauren Salz durch Lösen des letzteren in wenig Wasser, Fällen mit Natronlauge und Ausschütteln mit Äther gewonnen, woraus sie sich beim Verdunsten des Äthers in vierseitigen Tafeln auschied, welche keiner weiteren Reinigung benöthigten, da die Base schon vollständig rein war, was durch den Schmelzpunkt 102° kontrolirt wurde.

5 gr. der reinen Verbindung wurden sodann mit etwa der 10fachen Menge Oxaläther 1 Stunde am Steigrohr gekocht: die Base löst sich leicht, namentlich beim gelinden Erwärmen, wodurch die Flüssigkeit eine dunkle Färbung annimmt. Jedoch schon nach $^1/_2$ stündigem Kochen scheidet sich aus der Lösung eine grünlich-gelbe Krystallmasse aus, welche sich bei fortgesetztem Sieden rasch vermehrt

Nach einstündigem Kochen wurde die Reaktion unterbrochen, das ausgeschiedene Produkt abfiltrirt und auf Thon getrocknet. Der erhaltene Körper zeigt schwach saure Eigenschaften; er ist leicht löslich in verdünnten Alkalien, und wird aus solchen alkalischen Lösungen schon durch Einleiten von Kohlensäure unverändert wieder ausgefällt.[1]) In heissem Wasser und Alkohol ist er leicht löslich; eine heiss gesättigte wässerige oder alkoholische Lösung scheidet beim Erkalten prachtvolle grosse glänzende Nadeln ab, welche, wenn man sie mit Tierkohle kocht, vollkommen weiss erhalten werden können. Beim Erhitzen im Röhrchen zersetzen sie sich, ohne zu schmelzen, bei hoher Temperatur. Äther, Benzol, Aceton und Xylol lösen nicht; dagegen nehmen Petroleumbenzin, Methyl- und Amylalkohol grössere Mengen bei Siedhitze auf und liefern beim Erkalten hübsche Krystallisationen.

Zur Analyse wurde ein aus Alkohol krystallisirtes Präparat verwendet. Die erhaltenen Werte entsprechen der Zusammensetzung $C_8H_6N_2O_2$, welche den Körper als das Oxamid charakterisiren, wie es sich nach folgender Gleichung bildet:



0,1611 gr. Substanz lieferten mit Kupferoxyd verbrannt, 0,3501 gr. Kohlensäure, entsprechend

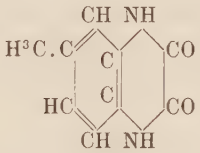
[1]) Siehe Analyse 3. Seite 21.

59,27 % Kohlenstoff und 0,0532 gr. Wasser, entsprechend 3,67 % Wasserstoff. 0,1803 gr. Substanz ergaben bei 20° C. und 771 mm Druck 27 ccm feuchten Stickstoff, entsprechend 17,377 % Stickstoff.

0,1192 gr. Substanz ergaben bei 18° C. und 772,5 mm Druck 17,6 ccm feuchten Stickstoff, entsprechend 17,33 % Stickstoff.

Berechnet: $C_8H_6N_2O_2$.	Gefunden:
59,26 % C.	59,27 % C.
3,70 % H.	3,67 % H.
17,28 % N.	17,377 % N. 17,33 % N.

Kondensation von o-Toluilendiamin mit Oxalaether.

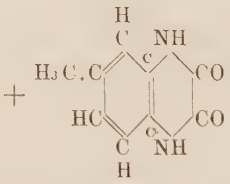


Die freie Base des o-Toluilendiamin (1.3.4.— CH_3 in 1, die beiden NH_2. Gruppen in ortho-Stellung zu einander) wurde analog der des o-Phenylendiamin durch Lösen des salzsauren Salzes in wenig Wasser, Fällen mit kohlensaurem Natrium und Ausschütteln mit Äther erhalten. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung setzte sich die Base in kleinen Schuppen ab, welche den erforderlichen Schmelzpunkt von 89° C. aufwiesen.

Von der erhaltenen reinen Verbindung wurden 5 gr. mit etwa der 10fachen Menge Oxaläther eine Stunde am Steigrohr im gelinden Sieden erhalten. Beim ersten Erwärmen löste sich das o-Toluilendiamin im Oxaläther mit roter Farbe; schon nach

$^1/_4$ stündigem Kochen begann die Ausscheidung kleiner Krystallnädelchen, welche sich bei fortgetztem Sieden rasch vermehrten. Nach einstündigem Kochen wurde die Reaktion unterbrochen, die ausgeschiedene grünliche Krystallmasse abfiltrirt, getrocknet und unter Zusatz von Tierkohle einige Male aus Alkohol umkrystallisirt, woraus sie sich beim Erkalten des Lösungsmittels in schönen, farblosen Nädelchen ausschied, welche bis 310° C. noch nicht geschmolzen waren. Die erhaltene Substanz wurde bei 120° C. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und der Elementaranalyse unterworfen. Die erhaltenen Zahlen stimmen auf die Formel $C_9H_8N_2O_2$, wonach der Körper als das Oxamid anzusprechen ist, welches sich nach folgender Gleichung bildet:

$$o\text{-}C_6H_3(CH_3)\left\langle\begin{matrix} NH\,H \\ NH\,H \end{matrix}\right. + \begin{matrix} O.C_2H_5.CO \\ O.C_2H_5.CO \end{matrix} = 2\,C_2H_5.OH.$$



0,100 gr. Substanz lieferten mit Kupferoxyd verbrannt, 0,2249 gr. Kohlensäure, entsprechend 61,34 % Kohlenstoff und 0,040 gr. Wasser, entsprechend 4,44 % Wasserstoff.

1) 0,0959 gr. Substanz ergaben bei 18° C. und 768 mm. Druck 13,2 ccm feuchten Stickstoff, entsprechend 16,06 % Stickstoff.

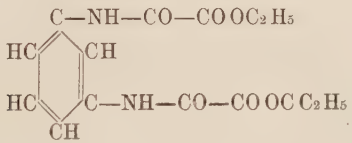
2) 0,1326 gr. Substanz ergaben bei 14° C. und 760 mm Druck 17,8 ccm feuchten Stickstoff entsprechend 15,787 % Stickstoff.

3) 0,2951 gr. Substanz ergaben bei 21° C. und 756 mm Druck 41,5 ccm feuchten Stickstoff, entsprechend 15,91% Stickstoff.[1])

Berechnet: $C_9H_8N_2O_2$.		Gefunden:	
61,36% C.		61,34% C.	
4,55% H.		4,44% H.	
15,91% N.	16,06% N.	15,787% N.	15,91% N.

Das o-Toluilenoxamid zeigt dieselben Eigenschaften, wie das homologe o-Phenylenoxamid; es löst sich in verdünnten Alkalien leicht auf, und wird aus alkalischen Lösungen durch Zusatz einer Säure unverändert wieder ausgefällt.[1]) In Aceton, Benzol, Petrolumbenzin und Äther ist es unlöslich, während es sich in Chloroform, Essigäther, Xylol und Ligroin etwas löst; besser löslich ist es in heissen Lösungen von Wasser, Methyl- Aethyl- und Amylalkohol, auch Eisessig, aus denen es in der Kälte in prachtvollen Nadeln wieder auskrystallisirt.

Kondensation von m-Phenylendiamin mit Oxalaether.



Die freie Base des m-Phenylendiamin zu erhalten, war mit mehr Schwierigkeiten verknüpft, als dieses bei den ortho-Verbindungen der Fall war; denn durch Eällen des in wenig Wasser gelösten salzsauren Salzes mit Natronlauge und Ausschütteln

[1]) Die Stickstoffbestimmung No. 3 wurde mit dem in Natronlauge gelösten, durch Kohlensäure wieder unverändert ausgefällten Oxamid ausgeführt.

mit Äther blieb nur sehr wenig beim Verdunsten des Äthers zurück. Ich schlug deshalb einen anderen Weg ein. In einer Retorte wurden 10 gr. salzsaures m-Phenylendiamin mit etwa der doppelten bis dreifachen Menge trockener Soda gut gemischt und darauf der trockenen Destillation unterworfen. Zuerst gingen hauptsächlich Wasserdämpfe und etwas Wasser über; sodann kam eine dicke zähflüssige Masse, welche das Hauptprodukt der Destillation darstellte; an kühlen Wintertagen erstarrte bald die ganze syrupähnliche Masse zu einem festen Krystallkuchen, während man im Sommer selbst unter Kühlung mit Eis keine Krystalle erhielt. Es blieb sich jedoch, wie sich später herausstellte, vollkommen gleich, ob man die Krystallmasse oder die syrupartige Substanz zur Kondensation benutzte; der einzige Unterschied bestand darin, dass man die aus dem öligen Produkt erhaltene Substanz einmal mehr durch Umkrystallisiren reinigen musste. Hauptsächlich gelangte jedoch die in Krystallen erhaltene Base zur Verwendung welche sich im Oxaläther, namentlich beim gelinden Erwärmen leicht auflöste. —

5 gr. der reinen Base wurden mit etwa der zehnfachen Menge Oxaläther 1 Stunde am Steigrohr im gelinden Sieden erhalten. Schon nach $^3/_4$ stündigem Kochen schied die dunkelgefärbte Flüssigkeit eine reichliche Krystallmenge aus, welche sich bei fortgetztem Kochen rasch vermehrte. Das ausgeschiedene Produkt wurde sodann an der Saugpumpe abfiltrirt, getrocknet und aus heissem, wässerigen Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Beim Erkalten setzte sich aus der Flüssigkeit eine reichliche Menge Krystallnädelchen ab, welche den Schmelzpunkt 154° C. aufwiesen, der durch mehrmaliges Umkrystallisiren nicht mehr ver-

ändert wurde. Die so erhaltene reine Substanz wurde bei 120° C. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und der Elementaranalyse unterworfen. Die erhaltenen Zahlen stimmen auf die Formel:

$$m\text{-}C_6H_4\!<\!\begin{matrix}NH.CO.CO\,OC_2H_5\\NH.CO.CO\,OC_2H_5\end{matrix}$$

Der Körper bildet sich nach folgender Gleichung:

$$m\text{-}C_6H_4\!<\!\begin{matrix}NH\,H\quad OC_2H_5.CO\\NH\,H\quad OC_2H_5.CO\end{matrix}\;+\;\begin{matrix}CO.OC_2H_5\\|\\CO\,OC_2H_5\end{matrix}\;=$$

$$m\text{-}C_6H_4\!<\!\begin{matrix}NH{-}CO.CO\,OC_2H_5\\NH{-}CO.CO\,OC_2H_5\end{matrix}+2\,C_2H_5.OH.$$

0,1896 gr. Substanz wurde mit Kupferoxyd verbrannt und lieferte 0,3782 gr. Kohlensäure, entsprechend 54,40 % Kohlenstoff und 0,0906 gr. Wasser, entsprechend 5,30 % Wasserstoff.

0,0869 gr. Substanz bei 21° C. und 740,5 mm Druck 7,5 ccm feuchten Stickstoff, entsprechend 9,56 % Stickstoff.

Berechnet: $C_{14}H_{16}N_2O_6$.	Gefunden:
54,54 % C.	54,40 % C.
5,19 % H.	5,30 % H.
9,09 % N.	9,56 % N.

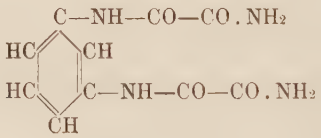
Der m-Phenylenoxaminsäureäthylester ist fast in allen bekannten Lösungsmitteln löslich, wovon Klusemann in seiner Abhandlung[1]) das Gegenteil sagt. So löst er sich in Methyl-, Aethyl-, Amylalkohol, in Eisessig, Benzol, Xylol; etwas weniger

[1]) Berl. Ber. VII. 1263.

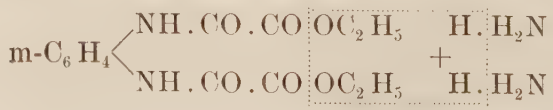
in Ligroin und nur wenig in Petroleumbenzin; sehr leicht dagegen wieder in Aceton, Essigaether, Chloroform und siedendem Wasser; aus letzterem scheiden sich beim Erkalten prachtvolle kleine Nädelchen aus. — Säuren lösen den Körper nicht; von verdünnter Alkalilauge dagegen wird er sofort unter Verseifung aufgenommen, wie weiter unten näher erörtert ist. —

Interessant war es nun, zu untersuchen, wie sich der m-Phenylenoxaminsäureester beim Behandeln mit Ammoniak verhalten würde, da ja der Oxaläther selbst schon beim blossen Schütteln mit Ammoniak in das Oxamid übergeführt wird.

Verhalten des m-Phenylenoxaminsäureaethylesters beim Behandeln mit Ammoniak.



5 gr. des m-Phenylenoxaminsäureäthylesters wurden in heissem Alkohol gelöst und die noch heisse Lösung mit gewöhnlichem wässerigen Ammoniak versetzt. Sofort fand eine reichliche Ausscheidung eines weissen feinkrystallinischen Pulvers statt, welches unter dem Mikroskop als ein Aggregat von vielen kleinen Krystallnädelchen erscheint. Ganz analog der leichten Verseifbarkeit des Oxaläthers durch Schütteln mil Ammoniak erhält man auch hier das Amid nach folgender Gleichung:



$$= m\text{-}C_6H_4 < \begin{matrix} NH.CO.CO.NH_2 \\ NH.CO.CO.NH_2 \end{matrix} + 2\,C_2H_5OH$$

Die erhaltene Substanz wurde bei 120° gut getrocknet und der Elementaranalyse unterworfen. Die gefundenen Zahlenwerte stimmen auf die Formel $C_{10}H_{10}N_4O_4$:

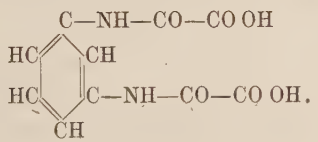
0,1662 gr. Substanz lieferten mit Kupferoxyd verbrannt, 0,2918 gr. Kohlensäure, entsprechend 47,88% Kohlenstoff und 0,0606 gr. Wasser, entsprechend 4,05% Wasserstoff.

0,1609 gr. Substanz ergaben bei 15,5° C. und 747,5 mm Druck, 31 ccm feuchten Stickstoff, entsprechend 22,12% Stickstoff.

Berechnet: ($C_{10}H_{10}N_4O_4$).	Gefunden:
48,00% C.	47,88% C.
4,00% H.	4,05% H.
22,4% N.	22,12% N.

Das erhaltene Amid hat den Schmelzpunkt 290° C. Es löst sich nicht in verdünnten Säuren, auch nicht beim Kochen, während es in heisser Natronlauge löslich ist. In konzentrirten Säuren löst es sich bereits in der Kälte und wird es aus diesen Lösungen durch Zusatz von Wasser wieder krystallinisch ausgefällt. Unlöslich ist die Substanz in Chloroform, Aceton, Xylol, Holzgeist, Petroleumbenzin, Aether, Amylalkohol, Benzol, Eisessig, Essigäther, Alkohol und Wasser.

Verhalten des m-Phenylenoxaminsäureäthylesters beim Behandeln mit Natronlauge.



Es war nun von Interesse, zu untersuchen, ob durch Behandlung des m-Phenylenoxaminsäureäthylesters mit Natronlauge ebenfalls Verseifung eintrat oder ob durch Versetzen der alkalischen Lösung mit einer Säure das Ausgangsmaterial unverändert wieder ausgefällt würde. Anfangs hatte es den Anschein, dass der Ester, da er sehr leicht in verdünnten Alkalien löslich war, durch Zusatz von Säuren aus alkalischen Lösungen unverändert, analog dem Verhalten der o-Verbindungen, wieder ausfallen würde. Jedoch schon durch die Kontrole des Schmelzpunktes erwies sich der erhaltene Körper verschieden von dem Ausgangsprodukt. Es musste also hier eine Verseifung eingetreten sein, welche sich durch folgende Gleichungen erklären lässt:

1) $$m\text{-}C_6H_4\begin{cases}NH—CO.CO\,O\,C_2H_5 \\ NH—CO.CO\,O\,C_2H_5\end{cases} + \begin{matrix}H\,ONa \\ H\,ONa\end{matrix} =$$

$$m\text{-}C_6H_4\begin{cases}NH—CO.CO\,ONa \\ NH—CO.CO\,ONa\end{cases} + 2\,C_2H_5.OH.$$

2) $$m\text{-}C_6H_4\begin{cases}NH—CO—CO\,O\,Na \\ NH—CO—CO\,O\,Na\end{cases} + \begin{matrix}Cl\,H \\ Cl\,H\end{matrix} =$$

$$m\text{-}C_6H_4\begin{cases}NH\quad CO.CO\,OH \\ NH—CO.CO\,OH\end{cases} + 2\,NaCl.$$

Die so erhaltene m-Phenylenoxaminsäure hatte keinen scharfen Schmelzpunkt; es konnte jedoch beobachtet werden, dass sie unter vorherigem Zusammensintern und Zersetzung immer zwischen 225 und 230° schmolz. Ein aus Alkohol umkrystallisirtes, bei 120° C. gut getrocknetes Präparat wurde zur Elementaranalyse verwendet und ergab folgende der m-Phenylenoxaminsäure entsprechende Zahlen:

0,1836 gr. Substanz lieferten, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,3223 gr. Kohlensäure, entsprechend 47,9% Kohlenstoff, und 0,0536 gr. Wasser, entsprechend 3,24% Wasserstoff.

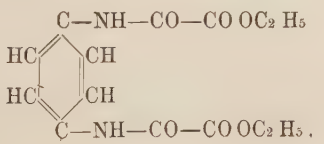
0,1819 gr. Substanz lieferten, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,3188 gr. Kohlensäure, entsprechend 47,8% Kohlenstoff, und 0,0536 gr. Wasser, entsprechend 3,27% Wasserstoff.

0,3373 gr. Substanz ergaben bei 16,5° C. und 752 mm Druck 32,5 ccm feuchten Stickstoff, entsprechend 11,08% Stickstoff.

Berechnet: $C_{10}H_8N_2O_6$	Gefunden:	
47,62% C.	47,9% C.	47,8% C.
3,17% H.	3,24% H.	3,27% H.
11,11% N.	11,08%	

Die m-Phenylenoxaminsäure ist leicht löslich in Natronlauge und kohlensauren Alkalien, während verdünnte Säuren, selbst beim Erwärmen, keine Lösung herbeiführen. Unlöslich ist die Säure ferner in Äther, Chloroform, Benzol, Ligroin, Petroleumbenzin, Xylol, Aceton; in Alkohol, sowie in Holzgeist, Amylalkohol und Essigsäure löst sich die Substanz beim Erwärmen leicht auf und liefern diese Lösungsmittel beim Erkalten zum Teil prachtvolle Krystallisationen. — Eine alkoholische Lösung der m-Phenylenoxaminsäure scheidet beim Versetzen mit Ammoniak anfangs einen amorphen weissen Niederschlag aus, welcher sich im Überschuss des Fällungsmittels wieder auflöst.

Kondensation von p-Phenylendiamin mit Oxaläther.



Die freie Base des p-Phenylendiamin wurde nach Beilsteins Vorschrift[1]) durch Destillation des salzsauren Salzes mit trockener Soda gewonnen, wobei sie sich in der Vorlage sofort krystallinisch ausschied und den verlangten Schmelzpunkt 147° C. zeigte.

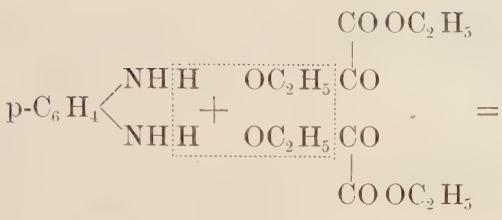
5 gr. der freien Base wurden sodann mit etwa der zehnfachen Menge Oxaläther 1—2 Stunden am Steigrohr im gelinden Sieden erhalten. Schon beim ersten Erwärmen löste sich die Base mit dunkler Farbe im Oxaläther auf und nach 1½ stündigem Kochen begann die Ausscheidung eines dunkelgrauen bis blauen Krystallgemisches, welches sich bei fortgesetzter Kochdauer rasch vermehrte. Nach 1—2stündigem Kochen wurde die Reaktion unterbrochen und das ausgeschiedene Krystallgemisch abfiltrirt, getrocknet und unter Zusatz von Tierkohle so lange aus heissem Alkohol umkrystallisirt, bis die erhaltene Verbindung den Schmelzpunkt 215° C. zeigte. Dieses Produkt wurde bei einer Temperatur von 120° C. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und der Elementaranalyse unterworfen. Die erhaltenen Zahlenwerte sind folgende:

0,1801 gr. Substanz lieferten, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,3578 gr. Kohlensäure, entsprechend 54,19% Kohlenstoff und 0,081 gr. Wasser, entsprechend 4,998% Wasserstoff.

0,1657 gr. Substanz ergaben bei 18° C. und 738 mm Druck 13,8 ccm feuchten Stickstoff, entsprechend 9,329% Stickstoff.

Wie durch Vergleich dieses Kondensationsproduktes mit dem m-Phenylenoxaminsäureäthylester zu ersehen ist, liegt hier der isomere para-Körper vor, welcher sich gleichfalls nach folgender Gleichung bildet:

[1]) Beilstein, Handb. der organ. Chemie. Vergl. auch Biedermann und Ledoux. Berl. Ber. VII. 1531.



$$p\text{-}C_6H_4\left\langle\begin{matrix} NH\,H \\ NH\,H \end{matrix}\right. + \begin{matrix} OC_2H_5\,CO\,CO\,OC_2H_5 \\ OC_2H_5\,CO\,CO\,OC_2H_5 \end{matrix} =$$

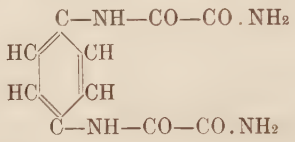
$$p\text{-}C_6H_4\left\langle\begin{matrix} NH.CO.CO\,OC_2H_5 \\ NH.CO.CO\,OC_2H_5 \end{matrix}\right. + 2\,C_2H_5.OH.$$

Berechnet: $C_{14}H_{16}N_2O_6$.	Gefunden.
54,54 % C.	54,19 % C.
5,19 % H.	4,998 % H.
9,09 % N.	9,329 % N.

Der erhaltene p-Phenylenoxaminsäureätylester zeigt im Allgemeinen ein seiner isomeren meta-Verbindung ganz analoges Verhalten; in einem Punkte aber unterscheidet er sich auffallend von ihr; Natronlauge führt bei dem in Wasser suspendirten para-Körper keine Lösung herbei, obgleich es im ersten Augenblick den Anschein hat, sondern vermehrt sogar noch den entstehenden Niederschlag. (Auf diese Erscheinung ist weiter unten näher eingegangen.) In verdünnten Säuren ist die Verbindung unlöslich. In heissem Alkohol löst sich der Ester leicht auf und krystallisirt er aus diesem beim Erkalten oder durch Zusatz von Wasser schon in der Wärme in schönen Nädelchen wieder aus. Dasselbe Verhalten zeigen Methyl- und Amylalkohol, auch Chloroform und Aceton nehmen bei Siedhitze grössere Mengen des Körpers auf, und liefern beim Erkalten hübsche Krystallisationen; auch wird aus diesen Lösungen die p-Verbindung durch Zusatz von Wasser rasch und schön ausgefällt. Ebenso verhalten sich auch Xylol und Eisessig. Etwas weniger Lösungsvermögen besitzen Benzol und

Ligroin, während Petroleumbenzin, Essigäther sowie gewöhnlicher Äther fast nichts von der Substanz aufnehmen.

Verhalten des p-Phenylenoxaminsäureäthylesters beim Behandeln mit Ammoniak.



Auf dieselbe Weise, wie man durch Einwirkung von gewöhnlichem, wässerigem Ammoniak auf m-Phenylenoxaminsäureäthylester zum Amid gelangen kann, indem die Äthylgruppen abgespalten werden und der Ammoniakrest an deren Stelle tritt, kann man auch hier zu der isomeren para-Verbindung gelangen.

Zu dem Zwecke wurden 5 gr. p-Phenylenoxaminsäureäthylester in heissem Alkohol gelöst und die noch heisse Lösung mit gewöhnlichem wässrigen Ammoniak versetzt. Sofort begann die Ausscheidung eines feinkrystallinischen Pulvers, welches an der Saugpumpe abfiltrirt und auf Thon getrocknet wurde. Die von der gut bei 120° C. getrockneten Substanz angestellten Elementaranalysen ergaben die auf das Amid stimmenden Zahlenwerte; es musste also hier die Umsetzung gleichfalls im Sinne folgender Gleichung vor sich gegangen sein:

$$p\text{-}C_6H_4\begin{matrix}NH.CO.CO.OC_2H_5 \\ NH.CO.CO.OC_2H_5\end{matrix} + \begin{matrix}H.H_2N \\ H.H_2N\end{matrix} =$$

$$p\text{-}C_6H_4\begin{matrix}NH.CO.CO.NH_2 \\ NH.CO.CO.NH_2\end{matrix} + 2\,C_2H_5.OH.$$

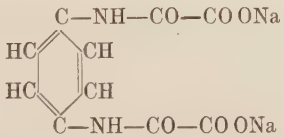
0,135 gr. Substanz lieferten mit Kupferoxyd verbrannt, 0,2376 gr. Kohlensäure, entsprechend 48,00 % Kohlenstoff und 0.0488 gr. Wasser entsprechend 4,01 % Wasserstoff.

0,1784 gr. Substanz ergaben bei 15,5° C. und 753 mm Druck 34,8 ccm feuchten Stickstoff, entsprechend 22,57 % Stickstoff.

Berechnet: $C_{10}H_{10}N_4O_4$	Gefunden:
48,00 % C.	48,00 % C.
4,00 % H.	4,01 % H.
22,4 % N.	22,57 % N.

Die erhaltene Verbindung war bis 310° C. noch nicht geschmolzen. Sie löst sich leicht in Natronlauge, während verdünnte Säuren, selbst beim Kochen keine Lösung herbeiführen. In konzentrirten Säuren ist das Amid löslich und wird es aus diesen Lösungen durch Zusatz von Wasser wieder krystallinisch abgeschieden. Vollständig unlöslich ist der Körper in Xylol, Ligroin, Petroleumbenzin, Eisessig und Äther; nur Spuren werden von Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol, von Chloroform, Aceton, Benzol und Essigäther aufgenommen. Auch in Wasser ist die Substanz vollkommen unlöslich.

Verhalten des p-Phenylenoxaminsäureäthylesters beim Behandeln mit Natronlauge.



Wie schon weiter oben bemerkt wurde, zeigte der p-Phenylenoxaminsäureäthylester ein sehr merkwürdiges Verhalten beim Versetzen mit Natronlauge. Um den hierbei stattfindenden Vorgang näher zu

untersuchen, stellte ich mir durch Schütteln von p-Phenylenoxaminsäureäthylester mit Natronlauge eine grössere Menge des sich dabei bildenden schwerlöslichen Körpers her. Der reichlich entstehende Niederschlag wurde sodann an der Saugpumpe abfiltrirt und auf Thonscheiben getrocknet. Die erhaltene Verbindung, welche sich in heissem Wasser löste und beim Erkalten oder besser durch Zusatz von Alkohol in schönen mikroskopisch feinen Nädelchen wieder ausfiel, zeigte bis 310° C. noch keinen Schmelzpunkt. Eine Probe, auf dem Platinblech verascht, hinterliess einen bedeutenden Rückstand; dieses letztere sowohl, als auch die leichte Löslichkeit in heissem Wasser, sprachen für ein Salz, wie es sich nach folgender Gleichung bilden konnte:

$$p\text{-}C_6H_4\begin{cases}NH-CO.CO.OC_2H_5\\NH-CO.CO.OC_2H_5\end{cases} + \begin{matrix}H.ONa\\H.ONa\end{matrix} =$$

$$p\text{-}C_6H_4\begin{cases}NH-CO-CO.ONa\\NH-CO-CO.ONa\end{cases} + 2\,C_2H_5.OH.$$

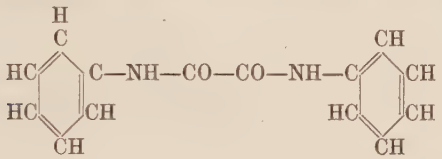
Die Analyse bestätigte diese Voraussetzung; es war also hier durch blosses Schütteln des Esters mit Natronlauge Verseifung eingetreten, und unter Abspaltung von 2 Molekülen Alkohol das schwerlösliche Natriumsalz der p-Phenylenoxaminsäure entstanden. Die angestellte Analyse, welche durch Abrauchen des Salzes mit konzentrirter Schwefelsäure ausgeführt wurde, ergab die auf das neutrale Salz stimmenden Zahlen:

0,096 gr. Natriumsalz wurden mit konzentrirter Schwefelsäure abgeraucht; es blieben nach schwachem Glühen des Tiegels 0,0458 gr. Na_2SO_4, welche 15,45 % Na entsprechen. Die Formel $C_{10}H_6N_2O_6Na_2$ verlangt 15,54 % Na.

Gefunden:	Berechnet:
15,45 % Na.	15,54 % Na.

Das erhaltene Natriumsalz ist unlöslich in verdünnten Säuren und Alkalien; ebenfalls in fast allen bekannten Lösungsmitteln; nur Essigaether und Eisessig lösen ein wenig. In kaltem Wasser ist es sehr schwer löslich, während es von heissem in grosser Menge aufgenommen wird, aus welchem es beim Erkalten oder durch Zusatz von Alkohol in schönen Krystallnädelchen wieder ausfällt.

Kondensation von Anilin mit Oxaläther.



Um zu sehen, ob auch primäre Monamine mit Oxaläther Kondensationsprodukte liefern, wurden 10 gr. frisch destillirtes Anilin mit etwa der gleichen Menge Oxaläther einige Zeit am Rückflusskühler im gelinden Sieden erhalten. Die beiden Flüssigkeiten vereinigten sich schon in der Kälte zu einem rötlichem Gemisch, aus welchem nach ungefähr $^1/_2$ bis 1 stündigem Kochen die Abscheidung einer gelblichen Krystallmasse begann. Das Erhitzen wurde dann noch so lange fortgesetzt, bis fast die ganze Masse zu einem dicken Krystallbrei erstarrt war, was nach zirka $1^1/_2$ stündigem Sieden erreicht war. Das ausgeschiedene Produkt wurde an der Saugpumpe abfiltrirt, auf Thon getrocknet und unter Zusatz von etwas Tierkohle aus Benzol umkrystallisirt, woraus es sich in kleinen Schuppen absetzte, welche den Schmelzpunkt 245° C. zeigten. Es hatte sich aus 2 Molekülen Anilin und 1 Molekühl Oxal-

äther das Diphenyloxamid gebildet, während 2 Moleküle Alkohol abgespalten waren, was sich durch folgende Gleichung veranschaulichen lässt:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.NH.H \quad O.C_2H_5.CO \\ \qquad\qquad + \qquad\quad | \\ C_6H_5.NH.H \quad O.C_2H_5.CO \end{array} =$$

$$C_6H_5.NH{-}CO{-}CO{-}NH.C_6H_5 + 2C_2H_5.OH.$$

Dieses Diphenyloxamid oder Oxanilid war schon früher von Gerhard[1]) beim Erhitzen von oxalsaurem Anilin oder 2 Molekülen Anilin mit 1 Molekül Oxalsäure auf 160—180° C. erhalten, wobei es sich unter Wasserabspaltung bildet, wie aus folgender Gleichung zu ersehen ist:

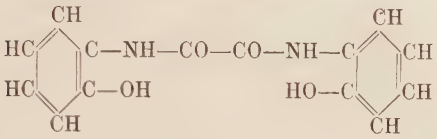
$$\begin{array}{l} C_6H_5.NH.H \quad HO.OC \\ \qquad\qquad + \qquad\quad | \\ C_6H_5.NH.H \quad HO.OC \end{array} = 2H_2O$$

$$+ C_6H_5.NH{-}CO{-}CO{-}NH.C_6H_5.$$

Dieses von Gerhard zuerst dargestellte Oxanilid entspricht völlig der von mir hergestellten Verbindung; beide haben dieselbe Krystallform, in reinem Zustande schneeweisse, perlmutterglänzende Blättchen und denselben Schmelzpunkt 245° C. gemein. Sie sind beide unlöslich in kaltem Alkohol, kochendem Wasser und Äther, während sie in heissem Alkohol sich etwas mehr lösen, noch besser aber in Benzol. Von einer Analyse dieses Körpers wurde Abstand genommen, da hierdurch die Identität der beiden Verbindungen schon hinlänglich bewiesen war. — Bemerken will ich noch, dass man zu fast quantitativen Ausbeuten gelangt, wenn man genau 2 Moleküle Anilin mit 1 Moleküle Oxaläther kondensirt.

[1]) Annalen 60. 308.

Kondensation von o-Amidophenol mit Oxaläther.



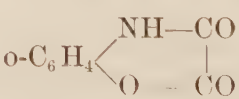
Es war nun von Interesse, zu untersuchen, ob der Oxaläther auch mit anderen aromatischen Amidokörpern, welche noch Substituenten im Benzolkern enthielten, analog konstituirte Verbindungen einging. Zu dem Zwecke wurde ein Versuch mit o-Amidophenol gemacht.

Als Ausgangsprodukt wurde anfangs ein von der chemischen Fabrik C. F. A. Kahlbaum hergestelltes freies o-Amidophenol verwendet, welches jedoch sehr dunkelgefärbte Körper und schlechte Ausbeuten lieferte. Ich benutzte aus diesem Grunde später das käufliche salzsaure Salz, aus welchem ich mir jedesmal kurz vor dem Versuch die freie Verbindung herstellte. Um diese zu erhalten, musste man folgendermassen verfahren: „Man löst das salzsaure o-Amidophenol in wenig kaltem Wasser und fällt mit einer konzentrirten Sodalösung die freie Verbindung aus; diese wird rasch an der Saugpumpe abfiltrirt, mit wenig kaltem Wasser nachgewaschen und auf Thon getrocknet.“ Eine weitere Reinigung war nicht nöthig, da die erhaltenen farblosen Blättchen den erforderlichen Schmelzpunkt 170° C. zeigten.

Zur Kondensation wurden 5 gr. freies o-Amidophenol in einem kleinen Kolben, welcher mit einem langen Steigrohr versehen war, mit ca. der 5fachen Menge Oxaläther übergossen und auf dem Drahtnetz langsam zum Sieden erhitzt. Sobald die Flüssigkeit warm wurde, löste sich das o-Amidophenol

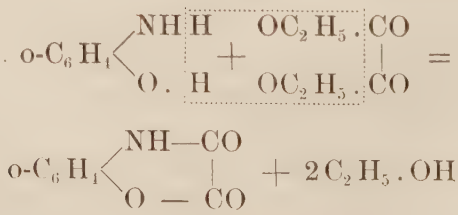
vollständig im Oxaläther auf und färbte ihn rasch dunkel. Das Erhitzen wurde nun noch weiter fortgesetzt, und nach ungefähr $^1/_2$ stündigem Sieden begann die Ausscheidung eines gelblichen Körpers, welcher in kleinen Nädelchen die ganze Flüssigkeit anfüllte. Nach 1 stündigem Kochen wurde die Reaktion unterbrochen und das in reichlicher Menge ausgeschiedene Kondensationsprodukt an der Saugpumpe abfiltrirt. Die Krystalle wurden auf Thonscherben getrocknet und aus viel heissem Alhohol umkrystallisirt. Aus der alkoholischen Lösung schieden sich beim Verdunsten des Alkohols prachtvolle goldbraune Blättchen ab, welche den Schmelzpunkt 280—282° C. zeigten. Die Ausbeute ist jedoch so nur eine sehr geringe; bessere Ausbeuten erzielt man, wenn man die alkoholische Lösung auf ca. $^1/_3$ ihres Volumens eindampft und den Rest an einem kühlen Orte der Krystallisation überlässt.

Die Einwirkung des Oxaläthers auf o-Amidophenol konnte in dreierlei Weise verlaufen sein. Erstens konnte sich unter Schliessung der beiden Seitengruppen durch die beiden -CO-Gruppen zu einem neuen sechsgliedrigem Ringe ein Körper von folgender Konstition gebildet haben:



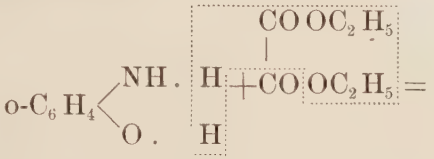
dessen Entstehung durch folgende Gleichung erklärt wird:

1)



Zweitens konnte die Einwirkung folgendermassen verlaufen sein:

2)

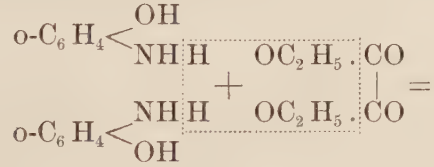


$$\text{o-}C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH.\\O.\end{matrix}\right.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}+\begin{matrix}CO\,OC_2H_5\\|\\CO\,OC_2H_5\end{matrix}=$$

$$\text{o-}C_6H_4<\begin{matrix}NH\\O\end{matrix}CO+2\,C_2H_5.OH+CO.$$

Drittens sodann konnten 2 Moleküle o-Amidophenol mit einem Molekül Oxaläther in Reaktion getreten sein, wobei sich die Hydroxylgruppen nicht mit beteiligt hatten. Die Bildungsweise dieses Körpers wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

3)



$$\begin{matrix}\text{o-}C_6H_4<\begin{matrix}OH\\NH\end{matrix}\\ \text{o-}C_6H_4<\begin{matrix}NH\\OH\end{matrix}\end{matrix}\begin{matrix}H\\H\end{matrix}+\begin{matrix}OC_2H_5.\\OC_2H_5.\end{matrix}\begin{matrix}CO\\|\\CO\end{matrix}=$$

$$\text{o-}C_6H_4<\begin{matrix}NH-CO-CO-NH\\OH\qquad\qquad\quad HO\end{matrix}>C_6H_4+2\,C_2H_5.OH.$$

Aus den Analysen allein konnte man sich nicht für das Vorhandensein der einen oder anderen der drei möglichen Verbindungen entscheiden, zumal da die Werte der aus den beiden letzten Gleichungen erhaltenen Kondensationsprodukte nur um ein Geringes differirten. Es musste deshalb zunächst untersucht werden, ob die Hydroxylgruppen sich an der Reaktion überhaupt mit beteiligt hatten.

Zu dem Zwecke wurden Phenol und sämtliche Dioxybenzole längere Zeit mit Oxaläther im gelinden Sieden erhalten. Phenol, Brenzcatechin, sowie Resorcin lösten sich bereits im kalten Oxaläther auf, während Hydrochinon erst beim Erwärmen in Lösung

ging. Das Erhitzen wurde nun einige Stunden fortgesetzt; der Oxaläther nahm wohl die Farbe der in ihm gelösten Verbindungen an, von einer Ausscheidung war aber nichts zu bemerken. Die Reaktion wurde nach ungefähr 6stündigem Kochen unterbrochen und die Flüssigkeiten langsam erkalten gelassen; nur die Hydrochinonlösung schied nach dem Erkalten prachtvolle lange Nadeln aus, welche aber, wie sich durch Kontrole des Schmelzpunktes herausstellte, aus dem unverändertem Hydrochinon bestanden, während bei den anderen Lösungen keine Veränderung zu bemerken war. Es war also schon hierdurch ziemlich wahrscheinlich gemacht, dass sich bei der Umsetzung mit o-Amidophenol die Hydroxylgruppen an der Reaktion nicht mit beteiligt hatten; ein weiterer Beweis wurde noch dadurch erbracht, dass versucht wurde von dem erhaltenen Kondensationsprodukt ein Acetylderivat herzustellen, was ohne grosse Schwierigkeit ausgeführt werden konnte.

Die von der im Xylolbade getrockneten Substanz ausgeführten Analysen ergaben folgende Werte:

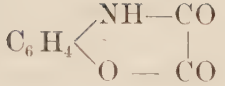
0,2653 gr. Substanz ergaben mit Kupferoxyd verbrannt, 0,6015 gr. Kohlensäure, entsprechend 61,83% Kohlenstoff und 0,0918 gr. Wasser entsprechend 3,84% Wasserstoff.

0,2108 gr. Substanz ergaben mit Kupferoxyd verbrannt, 0,4752 gr. Kohlensäure, entsprechend 61,5% Kohlenstoff und 0,0868 gr. Wasser, entsprechend 4,57% Wasserstoff.

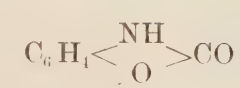
0,3047 gr. Substanz lieferten bei 20,5° C. und 755 mm Druck 28 ccm feuchten Stickstoff, entsprechend 10,41% Stickstoff.

0,3545 gr. Substanz lieferten bei 21° C. und 753,5 mm Druck 32,4 ccm feuchten Stickstoff, entsprechend 10,32% Stickstoff.

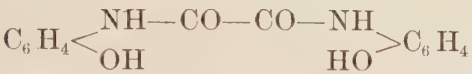
Berechnet für:



58,89 % C.
3,07 % H.
8,59 % N.



62,22 % C.
3,70 % H.
10,37 % N.



61,76 % C.
4,41 % H.
10,29 % N.

Gefunden:

61,83 % C.	61,50 % C.
3,84 % H.	4,57 % H.
10,41 % N.	10,32 % N.

In dem erhaltenen Di-o-oxydiphenyloxamid ist hauptsächlich die säureartige Natur der Phenole ausgeprägt, welche durch die negativen CO-Gruppen noch verstärkt wird. Der Körper löst sich in verdünnten Alkalien mit gelber Farbe auf; in verdünnten Säuren ist er mit roter Farbe löslich und erfährt diese Lösung durch Zusatz von Natronlauge einen Farbenumschlag ins Gelbe. In gewöhlichem, besser in absolutem Alkohol, in Holzgeist, Amylalkohol und Aceton ist das Di-o-oxydiphenyloxamid in der Wärme gut löslich und fällt aus diesen Lösungen beim Verdunsten oder teilweisen Eindampfen in schönen goldbraun gefärbten Blättchen oder Schuppen wieder aus. Wenig Lösungsvermögen zeigen Benzol und Xylol, während Ligroin, Essigäther, Petroleumbenzin und gewöhnlicher Äther fast nichts von der Substanz aufnehmen. —

Erwähnen will ich nochmals an dieser Stelle, dass der von E. Castellaneta[1]) durch Condensation von p-Amidophenol mit Oxaläther erhaltene Körper mit dem von mir dargestellten Di-o-oxydiphenyloxamid isomer ist.

Acetylierung des Di-o-oxydiphenyloxamid.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} NH - CO - CO - NH \\ O.CO.CH_3 \qquad H_3C.OC.O \end{matrix} > C_6H_4$$

Um noch einen weiteren Beleg für das Vorhandensein der Hydroxylgruppen zu erbringen, wurde versucht, das Di-o-oxydiphenyloxamid zu acetyliren, was unter normalen Verhältnissen bei Anwendung von Essigsäureanhydrid nach folgender Gleichung geschehen musste:

$$\begin{matrix} CO-NH.C_6H_4.OH \\ | \\ CO-NH.C_6H_4.OH \end{matrix} + O < \begin{matrix} OC.H_3C \\ \\ OC.H_3C. \end{matrix} =$$

$$\begin{matrix} CO-NH.C_6H_4.O.CO.CH_3 \\ | \\ CO-NH.C_6H_4.O.CO.CH_3 \end{matrix} + H_2O.$$

Zur Darstellung der Acetylverbindung wurden 10 gr. trockenes Di-o-oxydiphenyloxamid in 20—30 ccm Essigsäureanhydrid eingetragen und das Gemisch langsam zum Sieden erhitzt. Nach etwa 1 Stunde hatte sich alles gelöst und wurde die Lösung nun noch eine weitere Stunde auf derselben Temperatur erhalten. Die Reaktion wurde sodann unterbrochen und die heisse Flüssigkeit in viel kaltes Wasser gegossen, woraus sich der zunächst ölig ausfallende Körper nach längerem Stehenlassen und öfterem Durchschütteln in schönen schwach rosa

[1]) Vergl. Anm. Seite 13.

gefärbten Blättchen absetzte. Die Substanz wurde abgesogen, auf Thon getrocknet und zweimal aus Aceton umkrystallisirt, worauf der Schmelzpunkt 201° C. konstant blieb. Die bei 120° C. gut getrocknete Substanz ergab, der Elementaranalyse unterworfen, folgende Zahlen:

0,1316 gr. Substanz lieferten mit Kupferoxyd verbrannt, 0,2929 gr. Kohlensäure, entsprechend 60,69% Kohlenstoff und 0,0570 gr. Wasser, entsprechend 4,81% Wasserstoff.

0,2142 gr. Substanz ergaben bei 21° C. und 755 mm Druck 15,4 ccm feuchten Stickstoff, entsprechend 8,124% Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
$CH_3.CO.O.C_6H_4.NH.CO.CO.$	$NH.C_6H_4.O.CO.CH_3.$
60,67% C.	60,69% C.
4,49% H.	4,81% H.
7,87% N.	8,124% N.

Das erhaltene Diacetylderivat ist löslich in Alkalien, während es von verdünnten Säuren nicht gelöst wird. Ferner ist es leicht löslich in Aceton, Essigäther, Xylol, Benzol und Eisessig; weniger Lösungsvermögen zeigen Äther und Petroleumbenzin, während Holzgeist, Äthyl- und Amylalkohol, sowie auch Ligroin wieder reichliche Mengen lösen.

Durch die in vorstehender Arbeit mitgeteilten Versuche haben sich folgende Beziehungen ergeben. Die Monamine, Amidophenole und o-Diamine zeigen eine merkwürdige Übereinstimmung in ihrem Verhalten zum Oxaläther; alle diese Körper liefern als Reaktionsprodukte Oxamide von folgenden Typen:

1) $$\begin{matrix} C_6H_5.NH.CO \\ | \\ C_6H_5.NH.CO \end{matrix}$$

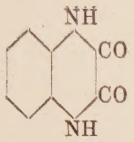
2) $$\begin{matrix} C_6H_4(OH).NH.CO \\ | \\ C_6H_4(OH).OH.CO \end{matrix}$$

3) $$o\text{-}C_6H_4\begin{matrix} NH.CO \\ | \\ NH.CO. \end{matrix}$$

während aus den m- und p-Diaminen esterartige Verbindungen von folgendem Typus entstehen:

$$C_6H_4\begin{matrix} NH.CO.CO.OC_2H_5 \\ NH.CO.CO.OC_2H_5 \end{matrix}$$

Dass die o-Diamine ihren isomeren Verbindungen gegenüber ein so abweichendes Verhalten zeigen, hat jedenfalls seinen Grund darin, dass erstere zur Bildung eines neuen sechsgliedrigen Ringes Veranlassung geben;



während die m- und p-Diamine komplicirtere Ringgebilde liefern würden, deren Existenz unwahrscheinlich ist. Es steht allerdings der von O. Klusemann[1]) aus m-Phenylendiamin und Oxaläther erhaltene Körper

$$m\text{-}C_6H_4\!<\!\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}\!>C_2O_2$$

in scheinbarem Widerspruch zu meinen Angaben; jedoch hat Klusemann den Körper, wie er schreibt, nicht reinigen und aus keinem Lösungsmittel umkrystallisiren können, so dass er weder genaue Analysen noch den Schmelzpunkt erhalten hat; überhaupt sind die von ihm angegebenen Eigenschaften durchaus nicht mit denjenigen des von mir dargestellten Esters in Einklang zu bringen.

[1]) Berl. Ber. VII. 1261—1265.